

⑤

Int. Cl. 2:

C 07 C 155-02

⑯ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 09 D 3-72

C 08 G 18-00

DEUTSCHES



PATENTAMT

BEST AVAILABLE COPY

DT 23 61 769 A1

⑪

Offenlegungsschrift 23 61 769

⑫

Aktenzeichen: P 23 61 769.8

⑬

Anmeldetag: 12. 12. 73

⑭

Offenlegungstag: 19. 6. 75

⑳

Unionspriorität:

⑳ ㉑ ㉒

⑤④

Bezeichnung: Ungesättigte Thiolverbindungen

⑦①

Anmelder: W.R. Grace & Co., New York, N.Y. (V.St.A.)

⑦④

Vertreter: Uexküll, J.-D. Frhr.v., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Stolberg-Wernigerode, U. Graf zu, Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Suchantke, J., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 2000 Hamburg

⑦②

Erfinder: Larsen, Donald Wayne, Marriottsville, Md. (V.St.A.)

DT 23 61 769 A1

UEXKÜLL & STOLBERG

2 HAMBURG 52

BESELERSTRASSE 4

PATENTANWÄLTE

DR. J.-D. FRHR. von UEXKÜLL

DR. ULRICH GRAF STOLBERG

DIPL.-ING. JÜRGEN SUCHANTKE

W. R. Grace & Co.
Grace Plaza

2361769
(11022)

1114 Avenue of the Americas
New York, N.Y./V.St.A.

Hamburg, 11. Dezember 1973

Ungesättigte Thiolverbindungen

Die Erfindung betrifft härtbare, flüssige, ungesättigte Thiolverbindungen, Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen und Verfahren zur Bildung fester Polythioätherprodukte unter Verwendung dieser Verbindungen.

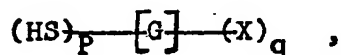
Es ist bekannt, daß die Härtung von ungesättigten Polymeren wie Polybutadien oder Polyisopren unter Verwendung von Erzeugern freier Radikale mit Polythiolen bewirkt werden kann. Solche Polymere sind jedoch deswegen nicht völlig befriedigend, weil sie nach dem Härten in Luft oder anderer sauerstoff- oder ozonhaltigen Umgebung nicht ausreichend stabil sind. Einige handelsübliche Systeme, z.B. Polyurethane, sind durch Einwirkung von Luftfeuchtigkeit härtpar. Die Härtungsreaktionen solcher Systeme sind in unerwünscht großem Umfang von dem recht unterschiedlichen Feuchtigkeitsgehalt der Luft abhängig. Die feuchtigkeitshärtenden Polyurethane weisen darüber die Nachteile auf, daß die gehärteten Produkte nur eine begrenzte Festigkeit besitzen und ihr Aussehen nicht

509825/1081

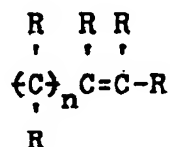
befriedigt. Diese Nachteile resultieren offensichtlich aus gasfreisetzenden Reaktionen der NCO-Gruppe des Polyurethans mit der Luftfeuchtigkeit.

Es wurde nun gefunden, daß einige der Nachteile der bisher bekannten härtbaren Systeme wirkungsvoll überwunden werden können, wenn man erfindungsgemäß verfährt, wodurch neue härtbare, flüssige, ungesättigte Thiolverbindungen mit Gehalt an besonderen polaren funktionellen Gruppen erhalten werden. Unter Einwirkung eines Erzeugers freier Radikale können die erfindungsgemäßen Verbindungen schnell und kontrolliert zu unlöslichen, vernetzten, elastomeren oder steifen Produkten gehärtet werden.

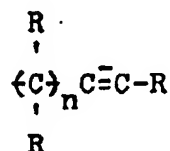
Die erfindungsgemäßen ungesättigten Thiolverbindungen entsprechen der allgemeinen Formel:



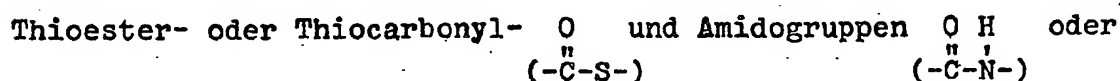
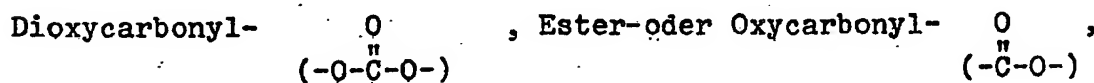
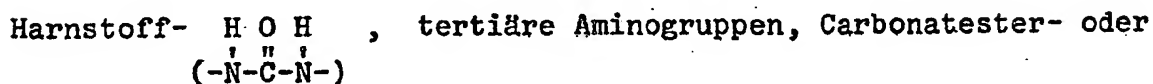
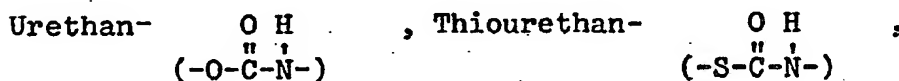
in der X



oder



n = 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 9, p und q Zahlenwerte von mindestens 1 und vorzugsweise mindestens 2 bedeuten, wobei die Summe von p und q immer mindestens 3 und vorzugsweise mindestens 4 ist; R entspricht einer Wasserstoff-, Chlor-, Fluor-, Furyl-, Thienyl-, Pyridyl-, Phenyl-, substituierten Phenyl-, Benzyl-, substituierten Benzyl-, Alkyl-, substituierten Alkyl-, Alkoxy-, substituierten Alkoxy-, Cycloalkyl- und substituierten Cycloalkylgruppe, wobei diese Gruppen durch Nitro-, Chlor-, Fluor-, Acetoxy-, Acetamido-, Phenyl-, Benzyl- und Alkylalkoxygruppen substituiert sein können, wobei die Alkyl- und Alkoxy-substituenten von 1 bis 9 Kohlenstoffatome und die Cycloalkylgruppen von 3 bis 8 Kohlenstoffatome besitzen; G bedeutet in der Formel eine polyvalente, organische, mindestens dreiwertige Gruppe, die keine ungesättigten reaktiven Kohlenstoff/Kohlenstoff-Doppelbindungen und keine ausgesprochen wasserempfindlichen Gruppen oder Gruppierungen und notwendigerweise mindestens eine und vorzugsweise mindestens zwei polare Gruppen enthält, wie



$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (-\text{C}-\text{N}-) \end{array}$, (wobei die letztere Formel eine substituierte

Amidogruppe wiedergibt).

Wenn in der Gruppierung G ein Ester, Thioester oder eine Amidogruppe, jedoch keine der anderen polaren Gruppen enthalten ist, das heißt, daß der Ester, Thioester oder die Amidogruppe als "notwendige polare Gruppe" enthalten ist, ist mindestens eine in einer Seitenkette oder in Seitenketten der Gruppierung G enthalten, wobei die SH- und X-Gruppen in der Seitenkette enthalten sind. Der Substituent am Stickstoff der substituierten Amidogruppe entspricht geeigneterweise den unter X und R angegebenen Gruppen, und, wenn das substituierte Amid die einzige polare Gruppe von denen in G enthaltenen ist, sollte sie den X- oder R-Substituenten am Stickstoffatom tragen. Zusätzlich können polare funktionelle Gruppen neben den angeführten andere Gruppen beispielsweise die Carboxylgruppe ($-\text{COOH}$), Äthergruppe ($-\text{O}-$), Thioäthergruppe ($-\text{S}-$), Nitrilgruppe ($-\text{CN}$), quaternäre Aminsalze, Chlorid, Bromid usw. eingefügt sein.

Unter ausgesprochen wasserempfindlichen Gruppen werden beispielsweise Isocyanate, Acylhalogenide, z.B. Acylchloride, Anhydride und ähnliche verstanden, die leicht mit Wasser oder Alkoholen, Aminen, Ammonium und ähnlichen reagieren.

Die Gruppierung G kann Kohlenstoff-, Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel-, Wasserstoff-, Silicium-, Phosphor-, Chlor-, Bromatome usw. enthalten. Üblicherweise enthält die Gruppierung G Kohlenstoff-, Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- und Wasserstoffatome.

Im allgemeinen werden die erfindungsgemäßen ungesättigten Thiolverbindungen unter relativ milden Bedingungen hergestellt, indem bestimmte reaktive En-Zwischenprodukte mit Thiol-Zwischenprodukten umgesetzt werden. Es können ebenfalls weitere reaktive Zwischenprodukte verwendet werden. Die Bedingungen müssen so geregelt werden, daß keine Vorchärtung auftritt, und daß die Konzentration der SH-Gruppen nicht wesentlich vermindert wird. Vorzugsweise wird ein erstes Zwischenprodukt, das eine oder mehrere funktionelle Gruppen wie Isocyanat, Anhydrid, Säurehalogenid, Epoxid und ähnliche enthält, mit einer zweiten Zwischenverbindung umgesetzt, die eine oder mehrere funktionelle Gruppen wie OH-, SH- und NH-Gruppen enthält. Unter Verwendung geeigneter Reaktionspartner werden durch diese Reaktion Produkte erhalten, die polare Gruppen wie Urethan-, Thiourethan-, Harnstoff-, Ester-, Thioester-, Amid-, Carboxylsäure-, Äther-, Thioäther- und Amingruppen enthalten. In den Zwischenverbindungen können zusätzliche polare funktionelle Gruppen enthalten sein und in die Produkte überführt werden.

Die En-Zwischenstufe kann andere reaktive funktionelle Gruppen als die SH-Gruppe enthalten und kann beispielsweise Allylchlorid, Allylisocyanat, 9-Decenylisocyanat, Vinylisocyanat, Dodecenylsuccinanhydrid, Acryloylchlorid, Allylglycidyläther, Allylalkohol, Allylhydroxyäthyläther, Trimethylolpropanmonoallyläther, Trimethylolpropan-diallyläther, Pentaerythritolallyläther, Pentaerythritol-diallyläther, Pentaerythritoltriallyläther, Glycerolallyläther, Glyceroldiallyläther, Hydroxyäthylacrylate, Hydroxypropylacrylate, Diallyläthanolamin, Allylamin und Diallylamin sein. Die Thiolzwischenprodukte können Monothiole oder Polythiole sein, die zwei oder mehr Thiolgruppen je Molekül und gegebenenfalls OH und/oder NH-Gruppen enthalten. Sollen bei der Herstellung der Polyenpolythiole SH-funktionelle Gruppen umgesetzt werden, müssen Polythiolzwischenstufen verwendet werden.

Zu erfindungsgemäß geeigneten Thiolzwischenstufen zählen beispielsweise 2-Mercaptoäthanol, 2,3-Dithiolpropanol, Ester von Polyolen mit Mercaptosäuren wie 2- oder 3-Mercaptopropionsäure und Mercaptoessigsäure, Monomercapto- und Dimercaptoester von Diolen wie Äthylenglykol, Mono-, Di- und Tri-mercaptoester von Trimethyloläthan, Trimethylolpropan und Glycerol und Mono-, Di-, Tri- und Tetramercaptoester von Pentaerythritol und ähnliche.

Zu weiteren Zwischenstufen, die mit den En- und Thiol-Zwischenprodukten entweder getrennt oder gemeinsam umgesetzt werden können, zählen reaktive Zwischenstufen, die mehrfache Funktionalität aufweisen, keine SH- oder reaktive En-Gruppen enthalten und mit zwei oder mehr der zuvor aufgeführten Reaktionspartner zur Bildung oder Einführung der polaren Gruppen reagieren können. Zu solchen weiteren Zwischenstufen zählen beispielsweise Polyisocyanate mit zwei oder mehr NCO-Gruppen wie 3,3'-Dimethyl-4,4'-biphenylen-diisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat, 3-Isocyanato-3,5,5-trimethyl-cyclohexylisocyanat, 4,4'-Methylen-bis-(cyclohexylisocyanat), 4,4'-Methylen-bis-(phenylisocyanat), Polymethylen-polyphenyl-isocyanat, Sulfonyl-isocyanat, Tolylen-diisocyanat und polymere Diisocyanate aus polymeren Diolen mit Diisocyanaten, Pyromellithdianhydrid und lineare Polyanhydride aus der Copolymerisation von Maleinsäureanhydrid mit Vinylcomonomeren wie Styrol, Äthylen und Methylvinyläther, Polycarboxylsäuren und Polycarboxylsäurechloride, Phosgen und Chloroformate aus der Reaktion von Phosgen mit Polyolen, Polyepoxide wie Diglycidyläther des Bisphenol A, Epoxynovolac und 4-Vinylcyclohexendioxid, monomere und polymere Polyole, Polyamine und ähnliche.

Andere geeignete, ungesättigte Thiolverbindungen können hergestellt werden, indem man Allyläther von Polyolen herstellt,

diese Äther mit Thiosäuren umgesetzt, die auf diese Weise hergestellten Thioester zur Herstellung von Polythiolen oder Hydroxythiolen hydrolysiert und die Hydrolyseprodukte mit den Hydroxyallyläthern und den beschriebenen reaktiven Zwischenstufen mit den mehrfachen funktionellen Gruppen vereinigt. So kann beispielsweise Trimethylolpropan mit Allylchlorid in Gegenwart äquivalenter Mengen einer Base unter Bildung von Mono-, Di- und Triallyläthern umgesetzt werden. Diese Äther können dann mit Thioessigsäure umgesetzt werden, indem sie einem Erzeuger freier Radikale wie beispielsweise actinischer Strahlung zur Bildung der entsprechenden Thioacetate ausgesetzt werden. Die Hydrolyse der Thioacetate führt zu Dihydroxymonothiol, Monohydroxydithiol und Trithioläthern. Diese Äther können mit den Mono- oder Di-allyläthern gemischt und geeigneten reaktiven Zwischenprodukten wie beispielsweise einem Diisocyanat usw. zu den erwünschten Verbindungen umgesetzt werden.

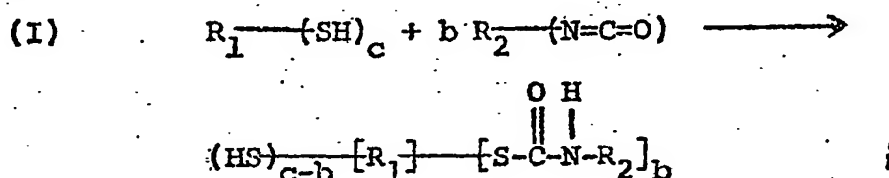
Die erfindungsgemäß verwendeten ungesättigten Thiole sind im wesentlichen unvernetzte Verbindungen, die an den Polypolythiolmolekülen in der Seitenkette, endständig oder nahezu endständig SH-Gruppen und reaktive ungesättigte Kohlenstoff/Kohlenstoff-Gruppen aufweisen. Unter der Formulierung "reaktive ungesättigte Kohlenstoff/Kohlenstoff-Gruppe" soll die En- oder In-Gruppe verstanden werden, die mit den Thiol-

gruppen unter Einwirkung eines Erzeugers freier Radikale zu Thioätherbindungen $\left[\begin{smallmatrix} \text{C} & \text{S} & \text{C} \\ | & | & | \end{smallmatrix} \right]$ reagieren; demgegenüber steht die Formulierung "nichtreaktive ungesättigte Kohlenstoff/Kohlenstoff-Gruppe", worunter die $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungsgruppen verstanden werden, wie sie in aromatischen Kernen wie beispielsweise in Benzol, Pyridin, Anthracen und ähnlichen vorliegen, die unter den gleichen Reaktionsbedingungen nicht mit Thiolen unter Ausbildung von Thioätherbindungen reagieren.

Bei der Bestimmung der Stellung der Thiol- und reaktiven ungesättigten Kohlenstoff/Kohlenstoff-Gruppe bedeutet "endständig", daß die Gruppen am Ende der Hauptkette des Moleküls stehen, während unter nahezu endständig verstanden wird, daß die Gruppen nicht mehr als 10 Kohlenstoffatome, normalerweise weniger als 8 Kohlenstoffatome vom Ende der Hauptkette des Moleküls angeordnet sind. Sind diese Gruppen in der Seitenkette angeordnet, befinden sie sich auch hier in endständiger oder nahezu endständiger Position in der Seitenkette. Der Einfachheit halber wird im folgenden deshalb nur von endständig gesprochen, während die ungesättigten reaktiven Kohlenstoff/Kohlenstoff-Gruppen als En-, In-Gruppen usw. bezeichnet werden.

Eine Gruppe ungesättigter Thiolverbindungen enthält als Gruppierung G Thiourethanderivate. Eine erfindungsgemäße all-

gemeine Verfahrensweise zur Herstellung eines thiourethanhaltigen ungesättigten Thioltyps besteht darin, ein En-Iso-cyanat mit einem Polythiol umzusetzen, das keine reaktiven ungesättigten Kohlenstoff/Kohlenstoff-Gruppen aufweist, wobei vorzugsweise in Gegenwart eines Inhibitors freier Radikale (wie beispielsweise Antioxydantien) gearbeitet wird, um im wesentlichen vorzeitige polythioätherbildende Reaktionen der Thiolgruppen mit den En-Gruppen zu verhindern. Die Reaktion kann durch die allgemeine Gleichung I beschrieben werden:

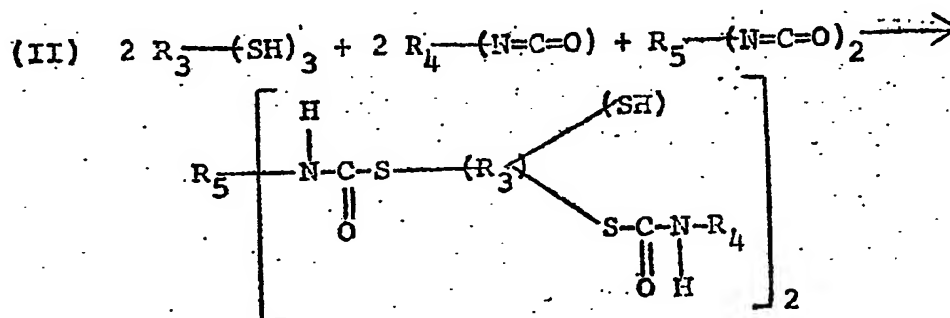


hierin ist R_1 ein polyvalenter organischer Rest ohne reaktive ungesättigte Kohlenstoff/Kohlenstoff-Gruppen und ohne besonders wasserempfindliche Gruppen oder Gruppierungen; R_2 ist eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit f endständigen En-Gruppen, wobei f eine Zahl von mindestens 1 ist; c ist eine Zahl von mindestens 3; und b ist eine Zahl, die so gewählt wird, daß c minus b mindestens 1 ist. Das Produkt aus b und f muß mindestens 1 sein und ist vorzugsweise gleich der Differenz c minus b . Ist demnach $c = 3$ und $f = 1$, müssen b und $(b \times f)$ von 1 bis 2 sein und c minus b ist deshalb von 1 bis 2, wobei vorzugsweise $b \times f$ und c minus b jeweils 1,5 sind. Ist $c = 3$ und $f = 2$, kann b von 0,5 bis 2 und $b \times f$

von 1 bis 4 sein; b ist vorzugsweise gleich 1 und b x f und c minus b sind jeweils 2. Die Reaktion wird vorzugsweise in inerter feuchtigkeitsfreier Atmosphäre (beispielsweise unter Stickstoff) bei Normaldruck und in einem Temperaturbereich von 0 bis etwa 120°C über von etwa 5 Minuten bis etwa 25 Stunden, vorzugsweise, wie beschrieben, in Gegenwart eines Inhibitors durchgeführt.

Eine andere Verfahrensweise zur Herstellung von thiourethanhaltigen ungesättigten Thiolverbindungen besteht darin, ein Polythiol, ein En-isocyanat und ein Polyisocyanat in Gegenwart eines Inhibitors, der im wesentlichen die vorzeitige Polythioätherbildungsreaktion der Thiolgruppe mit den En-Gruppen verhindert, miteinander umzusetzen.

Ist das Polythiol ein Trithiol, das En-isocyanat ein Monoen und das Polyisocyanat ein Diisocyanat, kann die Reaktion durch die folgende Formel II wiedergegeben werden:

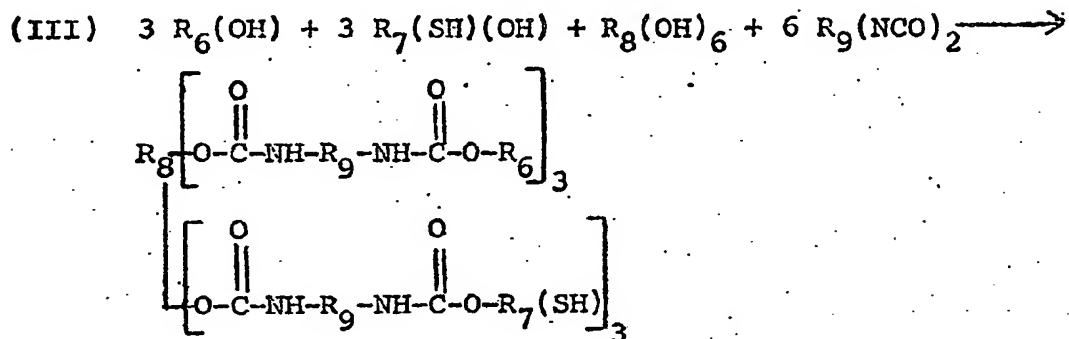


in der R_3 und R_5 polyvalente organische Gruppen ohne reaktive ungesättigte Kohlenstoff/Kohlenstoff-Gruppen und ohne sehr

wasserempfindliche Gruppen oder Gruppierungen sind; R_4 ist eine Alkenylgruppe, in der die En-Gruppe endständig ist. Die Reaktion wird in inerter, feuchtigkeitsfreier Atmosphäre (beispielsweise unter Stickstoff) unter Normaldruck bei Temperaturen im Bereich von 0 bis etwa 120° und, wie beschrieben, etwa 10 Minuten bis etwa 25 Stunden in Gegenwart eines Inhibitors durchgeführt.

Eine andere Gruppe ungesättigter Thiolverbindungen enthält im Molekülskelett Urethangruppen. Eine allgemeine Verfahrensweise zur Herstellung eines Polyen-polythioltyps mit Gehalt an Urethangruppen besteht darin, daß man die folgenden Reaktionspartner miteinander reagieren läßt: ein En-ol der allgemeinen Formel $R_6-(OH)$, ein Thiol-ol der allgemeinen Formel $R_7-(SH)_x(OH)$ und ein Polyol der allgemeinen Formel $R_8-(OH)_y$, mit einem Polyisocyanat der allgemeinen Formel $R_9-(NCO)_z$, wobei R_6 eine organische Gruppe mit einer oder mehreren reaktiven ungesättigten Kohlenstoff/Kohlenstoff-Gruppen ist; R_7 , R_8 und R_9 sind polyvalente organische Reste ohne besonders wasserempfindliche Gruppen oder Gruppierungen und ohne reaktive ungesättigte Kohlenstoff/Kohlenstoff-Gruppierungen; x ist mindestens 1, y und z sind mindestens 2. Normalerweise ist die Gesamtzahl der Hydroxylgruppen in dem En-ol, Thiol-ol und dem Polyol etwa gleich der Gesamtzahl der Isocyanatgruppen im Polyisocyanat. In den Fällen, in denen $R_6(OH)$

ein Monoen-monool, $x = 1$, $y = 6$ und $z = 2$ ist, genügt die Gesamtreaktion der folgenden Gleichung III:



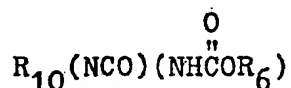
Bei der formelmäßig angegebenen Reaktion muß darauf geachtet werden, daß die Vernetzung des Polyols $R_8(CH)_y$ mit dem Polyisocyanat $(R_9-(NCO)_z)$ zu einem unlöslichen Gel soweit wie möglich zurückgedrängt wird. Es wurde gefunden, daß die Bildung eines unlöslichen Gels wirkungsvoll vermindert und auch völlig verhindert werden kann, wenn die Reaktion in einem geeigneten Lösungsmittel, beispielsweise in Benzol, mit oder ohne Katalysator durchgeführt wird. Praktisch gelfreie urethanhaltige ungesättigte Thiole können geeigneterweise hergestellt werden, indem entsprechende Mengen der verschiedenen Reaktanten in ein geeignetes Lösungsmittel gegeben werden, wobei praktisch jede Zugabefolge möglich ist. Das Verhältnis des Gesamtgewichtes der Reaktionspartner zum Lösungsmittelgewicht kann alle Werte einnehmen, die zur Verminderung der Gelbildung beitragen. Zugabe von etwa 20 Gew.% Reaktionspartner zu Benzol ist üblicherweise eine geeignete und brauchbare Verfahrensweise.

509825/1081

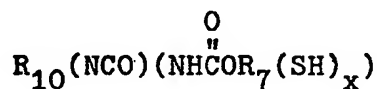
Im allgemeinen wird gefunden, daß die Synthese der urethanhaltigen ungesättigten Thiole, die theoretisch gemäß der Reaktion III verläuft, bei der das Polyisocyanat ($R_9-(NCO)_z$) der Mischung des En-ols ($R_6-(OH)$), Thiol-ols ($R_7(SH)_xOH$) und Polyols ($R_8-(OH)_y$) zugegeben wird, zu unerwünschter Menge eines unlöslichen Gels führt. Im allgemeinen führen solche Synthesen in Gegenwart von katalytisch wirksamen Mengen eines Katalysators zu vollkommen unannehmbarer Gelbildung.

Es ist jedoch nicht immer notwendig, daß das Reaktionsmedium zur Verminderung der Gelbildung ein Lösungsmittel enthält, wenn die urethanhaltigen ungesättigten Thiole hergestellt werden. Es können die verschiedensten Arbeitsweisen unter Ausschluß von Lösungsmitteln angewendet werden. Der Einfachheit halber werden diese Verfahrensweisen im folgenden als lösungsmittelfreie Verfahren bezeichnet, aber selbstverständlich können diese Reaktionen auch mit geeigneten Lösungsmitteln durchgeführt werden. Die lösungsmittelfreien Verfahrensweisen sind besonders zur Herstellung von ungesättigten Urethanthiolen geeignet, wobei das Polyisocyanat ein aromatisches Polyisocyanat mit 2 NCO-Gruppen am Benzolring beispielsweise Tolylendiisocyanat ist. Im folgenden wird eine lösungsmittelfreie Verfahrensweise beschrieben. Hierbei wird beispielsweise Toluoldiisocyanat verwendet, dessen beiden NCO-Gruppen mit verschiedenen Geschwindigkeiten reagieren,

insbesondere in Abwesenheit eines Katalysators. Diese Verfahrensweise ist jedoch für praktisch jedes Polyisocyanat möglich, dessen eine NCO-Gruppe leichter reagiert als die anderen. Solche Polyisocyanate sind normalerweise aromatisch. Die Verfahrensweise besteht darin, ein Enol ($R_6-(OH)$) mit Toluoldiisocyanat in Abwesenheit eines Katalysators und bei einem Molverhältnis von etwa 1:1 in einer ersten Reaktionszone umzusetzen, um hauptsächlich ein En-isocyanat-monoaddukt der folgenden allgemeinen Formel



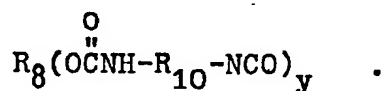
herzustellen, in der R_{10} Toluol ($CH_3C_6H_3$) ist. Das Thiol-ol ($R_7(SH)_xOH$) wird mit Toluoldiisocyanat bei einem Molverhältnis von etwa 1:1 in einer zweiten katalysatorfreien Reaktionszone hauptsächlich zu einem Thiolisocyanatmonoaddukt der folgenden allgemeinen Formel umgesetzt:



Das En-isocyanataddukt ist in Abwesenheit von Feuchtigkeit stabil und kann unbegrenzt lange vor der Umsetzung mit dem Polyol ($R_8-(OH)_y$) gelagert werden. Das Thiolisocyanataddukt hat eine begrenzte Lagerstabilität, weil es sich zu Polythioharnstoff hohen Molekulargewichtes umwandelt. Jedoch ist diese Reaktion langsamer als die Reaktion des Isocyanat-

adduktes mit dem Polyol ($R_8-(OH)_y$). Es wurde gefunden, daß das erwünschte ungesättigte urethanhaltige Thiol durch Reaktion geeigneter Mengen des En-isocyanatadduktes des Thiolisocyanatadduktes und des Polyols bald nachdem das Thiolisocyanataddukt gebildet wurde, entsteht. Die jeweiligen Mengen werden so eingestellt, daß das Produkt keine freien NCO-Gruppen und vorzugsweise keine freien OH-Gruppen enthält. Die bevorzugten Werte für x sind 2 und für y mindestens 3.

Bei einer anderen lösungsmittelfreien Verfahrensweise werden das Polyol ($R_8-(OH)_y$) mit y-Molen des Toluoldiisocyanates ($R_{10}(NCO)_2$) je Mol Polyol in Abwesenheit eines Katalysators zu einem Polyisocyanat der folgenden allgemeinen Formel umgesetzt:



Dieses Polyisocyanat wird dann mit den gewünschten Mengen des En-ols ($R_6(OH)$) und Thiol-ols ($R_7(SH_x)(OH)$) zu dem erwünschten ungesättigten Thiol umgesetzt. Zur Beschleunigung des zweiten Reaktionsschrittes des Toluoldiisocyanats kann in jedem der geschilderten Fälle ein Katalysator zur Beschleunigung zugesetzt werden. Hierbei ist jedoch sorgfältig vorzugehen, weil die Reaktion des Isocyanates mit dem Thiol ebenso beschleunigt wird und dadurch zu viel Thiol verbraucht werden kann.

Die verschiedenen Verfahrensweisen zur Herstellung ungesättigter urethanhaltiger Thiole werden in inerter feuchtheitsfreier Atmosphäre (beispielsweise unter Stickstoff) unter Normaldruck, wie beschrieben, etwa 5 Minuten bis etwa 25 Stunden lang bei etwa 0 bis etwa 120°C wie auch in Gegenwart eines Inhibitors durchgeführt.

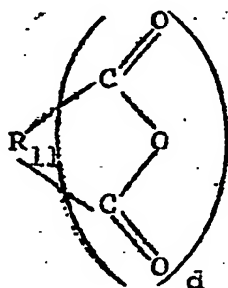
Ungesättigte harnstoffgruppenhaltige Thiole können praktisch auf die gleiche allgemeine Weise hergestellt werden, indem Polyamin für Polyol und Polyen-amin für das Polyen-ol verwendet wird.

Die ungesättigten Thiole können bei Bedarf Kombinationen von Urethan-, Thiourethan- und Harnstoffgruppen enthalten.

Bei der Bildung der thiourethan- und urethanhaltigen ungesättigten Thiole können katalytische Mengen eines Katalysators zur Beschleunigung der Reaktion verwendet werden. Katalysatoren sind besonders bei der Bildung von urethanhaltigen Verbindungen geeignet, wenn ein En-ol als reaktives Zwischenprodukt verwendet wird. Geeignete Katalysatoren sind bereits bekannt; hierzu zählen organometallische Verbindungen wie Zinnoctoat, Zinnoleat, Dibutylzinn-dilaurat, Cobalt-acetylacetonat, Ferriacetylacetonat, Bleinaphthanat und Dibutylzinn-diacetat und tertiäre Amine wie Triäthylen-diamin. Für die

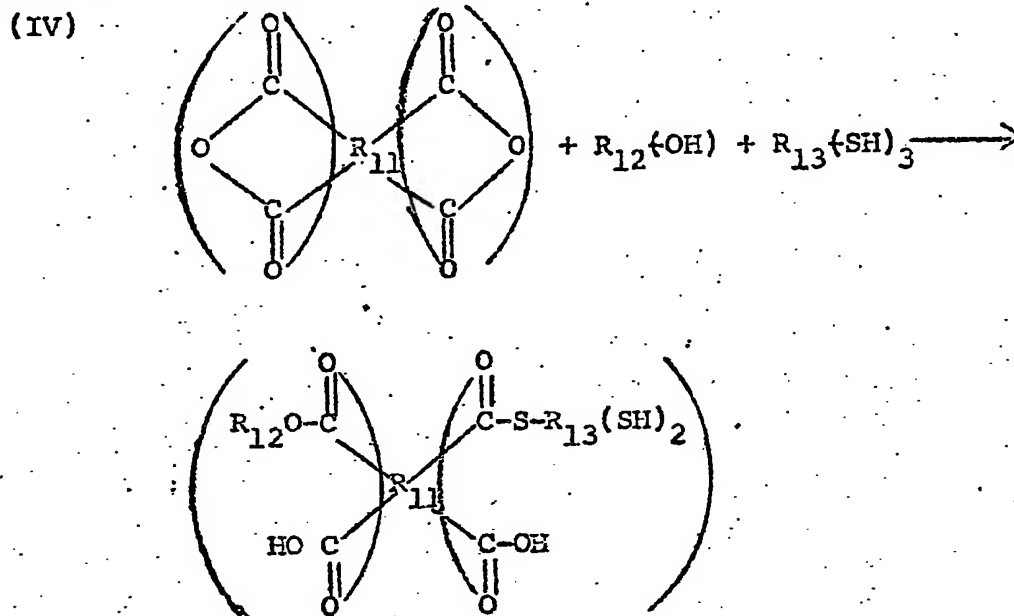
Reaktion von Isocyanaten mit Aminen sind keine Katalysatoren notwendig.

Zu einer anderen Klasse ungesättigter Thiolverbindungen zählen solche, die Ester, Thioester oder Amidgruppen im Molekülskelett enthalten. Eine allgemeine Bildungsweise dieser Produkte besteht darin, indem ein Polyanhydrid der allgemeinen Formel

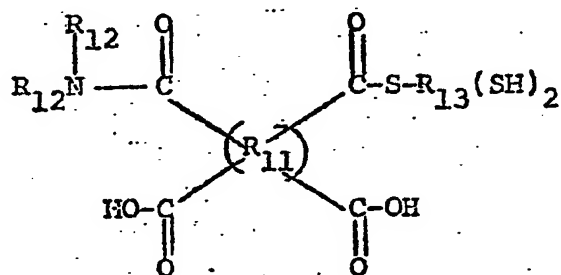


mit einem Polyen-ol der allgemeinen Formel $R_{12}(OH)$ und ein Polythiol der allgemeinen Formel $R_{13}(SH)_e$ umgesetzt wird, wobei R_{11} und R_{13} polyvalente organische Gruppen ohne reaktive ungesättigte Kohlenstoff/Kohlenstoff-Gruppen und ohne besonders wasserempfindliche Gruppen oder Gruppierungen sind; R_{12} ist ein organischer Rest mit mindestens 1 und vorzugsweise mindestens 2 endständigen reaktiven ungesättigten Kohlenstoff/Kohlenstoff-Gruppen; d ist eine ganze Zahl von mindestens 2 und e eine ganze Zahl von mindestens 1 und vorzugsweise mindestens 2. Geeignete Polyanhydride sind beispielsweise Pyromellith-dianhydrid und lineare Polyanhydride aus der Copolymerisation von Maleinsäureanhydrid mit Vinyl-

comonomeren, wie beispielsweise Styrol, Äthylen und Methylvinyläther. Die Reaktion wird anhand eines Dianhydrids, Dien-ols und Trithiols gemäß Gleichung IV beschrieben:



Der Austausch eines Aminodiens für das Dienol führt zu amidgruppenhaltigen, ungesättigten Thiolprodukten, die der folgenden allgemeinen Formel entsprechen:



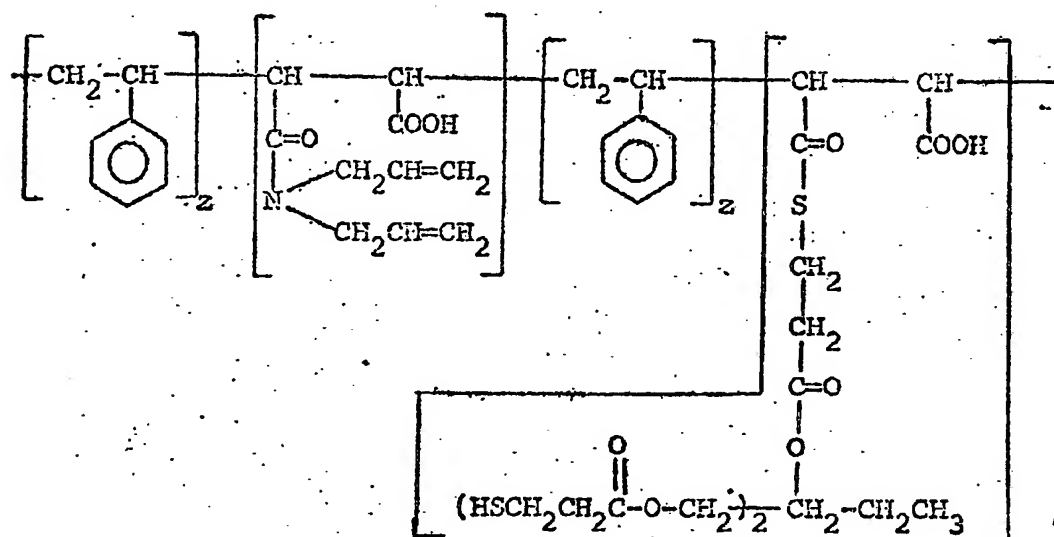
worin R₁₁, R₁₂ und R₁₃ die ihnen zugewiesene Bedeutung besitzen. Die beiden R₁₂-Gruppen können gleich oder verschieden sein.

Eine andere allgemeine Verfahrensweise zur Bildung ester-, thioester- und aminhaltiger, ungesättigter Thiole besteht darin, Polyacylhalogenide mit hydroxy-, thiol- und aminosubstituierten Reaktionspartnern umzusetzen. Zum Binden des als Nebenprodukt entstehenden Halogenwasserstoffs kann die Verwendung einer Base notwendig sein.

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{Y}-\text{C}) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}_{11} \\ \diagdown \quad \diagup \\ (\text{HOOC}) \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{C}-\text{Z}-\text{R}_{13}(\text{SH})_h \\ \diagdown \quad \diagup \\ (\text{COOH})_m \end{array}$$

509825 / 1081

stoff/Kohlenstoff-Gruppe und ohne besonders wasserempfindliche Gruppen oder Gruppierungen; R_{11} ist ein Polymerskelett eines Polyanhydrids wie beispielsweise Pyromellithdianhydrid, Styrol/Maleinsäureanhydridcopolymer, Äthylen/Maleinsäureanhydridcopolymer und Methylvinyläther/Maleinsäureanhydridcopolymer (wobei diese Polyanhydride im wesentlichen aus dem Skelett und den daran sitzenden Anhydridgruppierungen bestehen). Eine besonders bevorzugte Gruppe von Verbindungen diesen Typs besitzen 1 bis 10 sich wiederholende Einheiten der Formel:



in der z von 1 bis 3 ist.

Die ungesättigten Thiolverbindungen können allein oder gemeinsam mit verträglichen Materialien zu festen Harzen oder Elastomeren gehärtet werden. Beispielsweise können sehr schnell härtende flüssige fotohärtbare Zusammensetzungen hergestellt werden, indem man die Verbindungen mit praktisch irgendeinem chemischen Beschleuniger für die Fotohärtung mischt.

Besonders geeignete chemische Beschleuniger zur Fotohärtung sind beispielsweise Benzophenon, Acetophenon, Azobenzon, Acenaphthen-chinon, o-Methoxy-benzophenon, Thioxanthen-9-on, Xanthen-9-on, 7-H-Benz [di] anthracen-7-on, Dibenzosuberone, 1-Naphthaldehyd, 4,4'-Bis-(dimethylamino)benzophenon, Fluoren-9-on- 1'-Acetonaphthon, 2'-Acetonaphthon, Anthrachinon, 1-Indanon, 2-tert.-Butyl-anthrachinon, Valerophenon, Hexanophenon, 8-Phenyl-butyrophenon, p-Morpholinopropiophenon, 4-Morpholino-benzophenon, 4'-Morpholinodeoxybenzoin, p-Diacetylbenzol, 4-Aminobenzophenon, 4'-Methoxyacetophenon, Benzaldehyd, α -Tetralon, 9-Acetylphenanthren, 2-Acetylphenanthren, 10-Thioxanthenon, 3-Acetylphenanthren, 3-Acetyllindol, 1,3,5-Triacetylbenzol und deren Mischungen und ähnliche.

Die Beschleuniger werden normalerweise in Mengen von etwa 0,0005 bis etwa 50 Gewichtsteile und vorzugsweise von etwa 0,05 bis etwa 25 Gewichtsteile je 100 Gewichtsteile der ungesättigten Thiolverbindungen zugegeben. Bevorzugte Beschleuniger sind Aldehyd- und Ketoncarbonylverbindungen mit mindestens einem aromatischen Kern an der CO-Gruppe.

Die erfindungsgemäßen härtbaren Verbindungen und härtbaren Zusammensetzungen sind durch ihre Unempfindlichkeit gegenüber sichtbarem Licht gekennzeichnet, bei dem sie sich beispielsweise in Vorrichtungen zur Aufbringung der Zusammensetzungen

auf ein Substrat nicht absetzen. Bei Belichtung mit aktinischem Licht sind die erfindungsgemäßen härtbaren Zusammensetzungen sehr schnell härtbar; sie sind deswegen für Hochgeschwindigkeitsbeschichtungen äußerst geeignet.

Zum Härten geeignetes aktinisches Licht ist beispielsweise das ultraviolette Licht und andere Formen aktinischer Strahlung, die normalerweise in Strahlung von der Sonne oder von künstlichen Quellen wie RS-Höhensonnenlampen, Kohlenbogenlampen, Xenonbogenlampen, Quecksilberdampflampen, Wolframhalogenidlampen und ähnliche gefunden werden. Ultraviolette Strahlung kann in höchst wirksamer Weise verwendet werden, wenn die härtbare Polyen/Polythiol-Verbindung einen geeigneten Beschleuniger der Fotohärtung enthält.

Durch geeignete Wahl der Ultraviolettlichtquelle, des Beschleunigers der Fotohärtung und der Konzentration, Temperatur, des Molekulargewichts und der Anzahl von En- und Thiolgruppen je Molekül ungesättigten Thiols können sehr kurze und wirtschaftliche Härtingszeiten eingestellt werden. In einigen Fällen sind Härtingszeiten von weniger als 1 Sekunde möglich.

Übliche Härtingsinhibitoren oder Härtingsverzögerer, die zur Stabilisierung der Komponenten der härtbaren Zusammen-

setzungen zur Verhinderung vorzeitigen Anhärtens sind beispielsweise Hydrochinon, p-tert.-Butylcatechol, 2,6-ditert.-Butyl-p-methylphenol, Phenothiazin, N-Phenyl-2-naphthylamin, Inertgasatmosphären wie Helium, Argon, Stickstoff und Kohlendioxid, Vakuum und ähnliche.

Mischungen von und mit ungesättigten Thiolen sind ebenfalls zur Bildung vernetzter Polythioätherendprodukte geeignet.

Die zu härtenden Zusammensetzungen können erfindungsgemäß bei Bedarf Additive wie Antioxydantien, Beschleuniger, Farbstoffe, Inhibitoren, Aktivatoren, Füllstoffe, Pigmente, antistatische Mittel, Flammhemmstoffe, Verdickungsmittel, thixotrope Mittel, oberflächenaktive Mittel, Zusätze zur Modifizierung der Viskosität, Extenderöle, Weichmacher, klebende und das Kleben verhindernde oder begünstigende Zusätze und ähnliches enthalten. Diese Additive können mit dem ungesättigten Thiol nach an sich bekannten Mischmethoden gemischt oder diesem beigegeben werden.

Zu geeigneten Füllmaterialien zählen beispielsweise natürliche und synthetische Harze, Ruß, Glasfasern, Holzmehl, Ton und Lehm, Kieselsäuren, Aluminiumoxid, Carbonate, Oxide, Hydroxide, Silicate, Glasflocken, Glasperlen, Borate, Phosphate, Diatomanerden, Talg, Kaolin, Bariumsulfat, Calcium-

sulfat, Calciumcarbonat, Antimonoxid und ähnliche. Diese Additive können in Mengen bis zu 500 Teilen oder mehr je 100 Teile Polyen-polythiol und vorzugsweise in Mengen von 0,0005 bis etwa 300 Gewichtsteile je 100 Teile Polyen-polythiol verwendet werden.

Flüssige härtbare Zusammensetzungen mit Gehalt an ungesättigten Thiolverbindungen werden leicht gehärtet, indem sie einem Erzeuger freier Radikale ausgesetzt werden, wie beispielsweise aktinischer Strahlung (vorzugsweise UV-Licht), Hochenergiestrahlung wie Elektronenstrahlung oder chemischen Initiatoren wie organischen Peroxiden, Diazoverbindungen und ähnliche. Auf diese Weise können viele nützliche Endprodukte wie beispielsweise Klebstoffe, Beschichtungen, Dichtungen und Versiegelungen, geformte Artikel wie beispielsweise Dichtungen, Reifen, Diaphragma und Ballone, sowie Fotoresiste hergestellt werden.

Die ungesättigten härtbaren Thiolverbindungen können zum Einhüllen oder Einkapseln, als gießbare Elastomere, als in Wärme aushärtendes Harz, als Imprägnierungsmittel für Gewebe, Stoff, fibröse Netze und Gewebe und andere poröse Substrate, als laminierende Klebstoffe und Beschichtungen, als Mastixharz, als glasierende Verbindungen, als klebende Mittel oder Oberflächenbehandlungsmittel, als Füllungsver-

bindungen, als Verbindungen zur Ausbildung einer Dichtung am Verwendungsort, als Raketentreibstoffbindemittel, als schäumbare wärmehärtende Harze oder Elastomere und als fotohärtbare Zusammensetzung zur Herstellung von Druckplatten usw. verwendet werden. Die erhöhte Polarität der ungesättigten Thiole trägt zur Bildung gehärteter Polythioäther mit ausgezeichneten Eigenschaften wie erhöhter Zugfestigkeit, größerer Dehnung und verbesserter Haftung auf Substraten bei.

Die Erfindung schließt auch Vorrichtungen und Gegenstände ein, bei denen die neuen ungesättigten Thiolverbindungen (oder Zusammensetzungen, die diese enthalten) als Beschichtung auf einem Substrat enthalten sind. Ein solches Element ist das Ausgangsmaterial für ein Fotoresistverfahren, bei dem (1) eine Schicht einer Zusammensetzung aus oder mit Gehalt an einer erfindungsgemäßen ungesättigten Thiolverbindung auf einem Substrat, beispielsweise einem Aluminiumblatt, -folie oder -platte bildweise mit aktinischer Strahlung bestrahlt wird, bis das belichtete Material gehärtet ist, worauf (2) das nichtbelichtete Material entfernt wird. Hierbei entsteht ein Substrat mit einer bildweise ausgebildeten Materialschicht. Ein solches Verfahren ist beispielsweise zur Herstellung von Druckplatten geeignet.

Die ungesättigten Thiole sind besonders zur Herstellung von Laminaten geeignet. Hierbei wird die ungesättigte Thiolver-

Beispiel 1

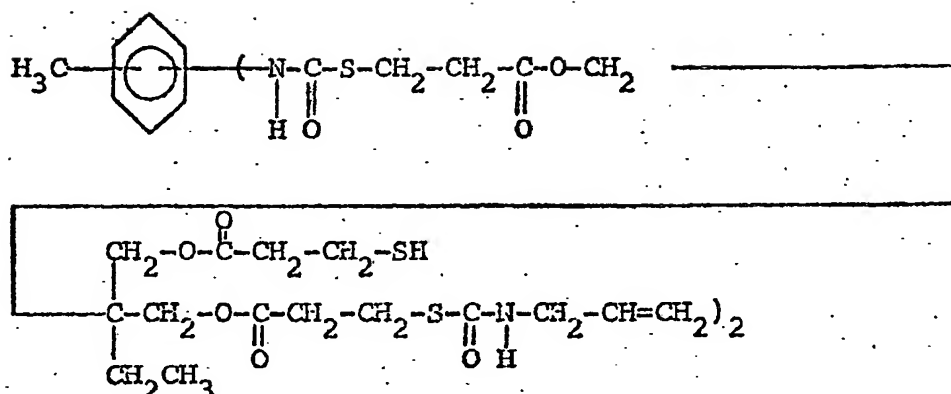
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\parallel}{\text{N}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}\left(\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH} \\ \text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}- \\ \text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SH} \end{array}\right)-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}- \\ \text{C}-\overset{\text{H}}{\underset{\parallel}{\text{N}}}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$$

6,5 g Benzophenon und 0,65 g Hydrochinon wurden bei Zimmertemperatur dem Produkt zugefügt und in einem Kessel gemischt. Die flüssige Mischung wurde bei Zimmertemperatur auf ein mit einem Silicontrennmittel beschichtetes Substrat gegossen. Die Schicht wurde auf eine gleichförmige Dicke von etwa 1524, μ (60 mils) gebracht und daraufhin mit einer RS-Höhensonnenlampe mit einer Intensität von etwa 4000 Mikrowatt je cm^2 auf der belichteten Oberfläche belichtet. Es zeigte sich, daß der Film in den belichteten Bereichen nach etwa 10 Sekunden zu einem dünnen Film härtete und in etwa 40 Sekunden vollständig durchgehärtet war. Das gehärtete Produkt wurde von dem Substrat abgezogen und zeigte ein Dehnungsmodul von etwa 526 kg je $6,45 \text{ cm}^2$, eine Zugfestigkeit von etwa 177 kg je $6,45 \text{ cm}^2$ und eine 50 %ige Dehnbarkeit bis zum Zerreißen.

Beispiel 2

800 g (2 Mol) Trimethylolpropantris(β -mercaptopropionat), 174 g (1 Mol) Toluol-diisocyanat, 166 g (2 Mol) Allylisocyanat, 0,5 g Dibutylzinn-dilaurat und 0,5 g Ionol wurden in einem Kessel gemischt und 1 Stunde auf 70°C unter Stickstoff erhitzt. Nach Zugabe von 5 g Benzophenon und 0,5 g Hydrochinon wurde das Produkt gekühlt und dem Kessel entnommen. Die Analyse ergab, daß das Produkt im wesentlichen aus einem Tetrathiourethan-dien-dithiol mit einem Molekulargewicht von 1140 der folgenden allgemeinen Formel bestand:

509825/1081

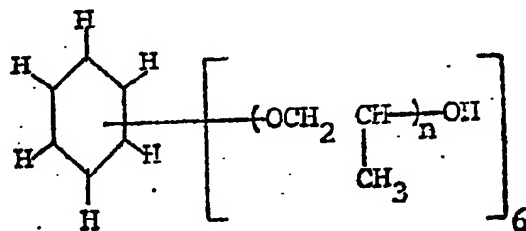


Die auf diese Weise hergestellte Zusammensetzung wurde auf einen flachen Mylarträger aufgegeben und zu einer gleichförmigen etwa 250,µ (10 mil) starken Schicht ausgearbeitet. Dann wurde die schichtförmige Zusammensetzung mittels einer RS-Höhensonnenlampe von 250 Watt im Abstand von 15,24 cm über der Zusammensetzung 15 Minuten lang belichtet, währenddessen die flüssige Zusammensetzung härtete oder sich zu einem festen flexiblen verfestigten Harz absetzte. Die Shore-Härte des auf diese Weise hergestellten Artikels betrug Shore D 16.

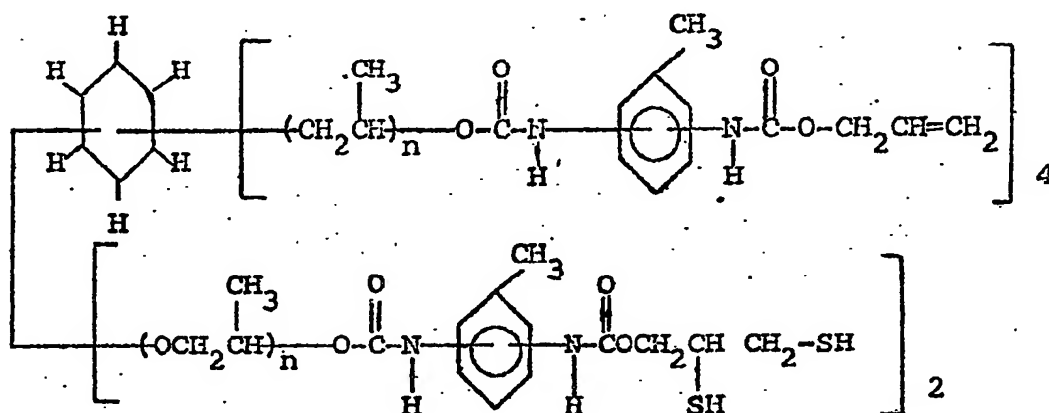
Beispiel 3

Zu 9000 g Benzol in einem Reaktionskolben wurden 700 g (1 Mol) eines handelsüblichen Hexoladduktes des Inositols und Propylenoxid, handelsüblich unter dem Handelsnamen NIAX Polyol LS-490, Union Carbide Corp., 232 g (4 Mol) Allylalkohol, 248 g (2 Mol) 2,3-Dimercaptopropanol, 0,5 g Dibutylzinn-dilaurat und nach und nach unter Rühren 1044 g (6 Mol) Toluol-diisocyanat zu-

gegeben. Die Mischung wurde dann nach Zugabe des Diisocyanats für etwa 1 Stunde bei 65°C gehalten. Unter einem Vakuum von etwa 2 mm Quecksilber und Erhitzen auf etwa 100°C wurde Benzol von der 20 gew.-%igen Lösung des Reaktionsproduktes abgezogen. Das zugegebene Hexol besaß die folgende Formel:



in der n eine Zahl von 1 bis 2 ist, wobei n normalerweise im Durchschnitt etwa 1,5 je Molekül ist. Das lösungsmittelfreie Harzprodukt bestand im wesentlichen aus einem Tetrathiol-tetraen-dodecaurethan der folgenden Formel:



in der n die zuvor gegebene Bedeutung besitzt. Das Produkt mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 2224 war bei Zimmertemperatur fest und bei 70°C flüssig.

Es wurde eine flüssige, fotohärtbare Zusammensetzung hergestellt, indem 112 g des Produktes auf 70°C erhitzt und mit 1,8 g Benzophenon und 0,2 g 2,6-di-t-Butylmethylphenol gemischt wurden. Die flüssige härtbare Zusammensetzung wurde auf einen Mylarfilm (Terephthalatesterprodukt von DuPont) einer Dicke von etwa 76,2 μ (3 mils) aufgegeben und zu einer Schicht von etwa 635 μ (25 mils) verteilt. Dann wurde die Zusammensetzung durch ein fotografisches Negativ, das auf einer Glasplatte im Abstand von etwa 127 μ (5 mils) über der härtbaren Schicht angeordnet war, mittels einer Xenonbogenlampe und einer Intensität auf der flüssigen Oberfläche von etwa 4000 Mikrowatt je cm² 10 bis 15 Minuten lang belichtet, währenddessen die flüssige Komposition in den belichteten Bereich praktisch vollständig durchhärtete. Die härtbare Zusammensetzung verblieb in den unbelichteten Bereichen als Flüssigkeit mit praktisch unveränderter Viskosität. Die Flüssigkeit wurde entfernt, indem die Schicht etwa 3 Minuten in ein bewegtes Wasserbad eingetaucht wurde, das etwa 10 % eines handelsüblichen Detergenz (Handelsname "LIQUI-NOX", Alconox Inc.) enthielt. Dann wurde die auf diese Weise gebildete Druckplatte aus dem Bad genommen und bei etwa 80°C in Luft getrocknet. Auf die Reliefbildbereiche wurde in konventioneller Weise Druckertinte aufgebracht; beim Aufdrucken auf Zeitungspapier wurde selbst nach sehr kurzer Druckzeit eine ausgezeichnete Bildwiedergabe großer Klarheit und Genauigkeit erreicht.

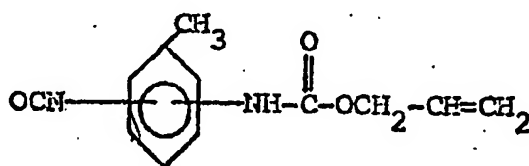
Beispiel 4

700 g (1 Mol) NIAX-Polyol LS-490 (das Hexol gemäß Beispiel 3), 232 g (4 Mol) Allylalkohol, 248 g (2 Mol) 2,3-Dimercapto-
propanol und 0,65 g Dibutylzinn-dilaurat wurden unter Stick-
stoff in einem Reaktionsgefäß auf 70°C erhitzt. 1044 g (6 Mol)
Toluoldiisocyanat wurden langsam unter Rühren der erhitzten
Reaktionsmischung zugegeben. Bevor die Zugabe von Toluol-
diisocyanat abgeschlossen war, hatte sich eine feste ver-
netzte unlösliche Masse im Reaktionsgefäß gebildet. Sie war
zur Verwendung als härtbare Zusammensetzung zur kontrollier-
ten Ausbildung fester Polythioätherdichtungen, Beschichtungen,
geformter Artikel usw. unbrauchbar.

Der Vergleich der Versuchsergebnisse der Beispiele 3 und 4
zeigt, daß es sinnvoll ist, die Reaktion gemäß Beispiel 3 in
einem Lösungsmittel auszuführen.

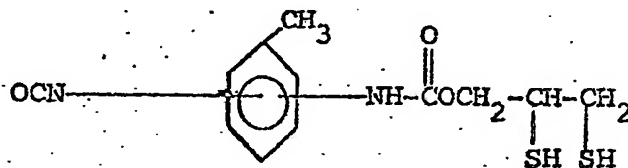
Beispiel 5

696 g (4 Mol) Toluoldiisocyanat wurden 232 g (4 Mol) Allyl-
alkohol unter Stickstoff und Rühren zugegeben. Die Reaktions-
partner wurden auf 70° erhitzt und 3 Stunden unter Rühren
auf dieser Temperatur gehalten. Die wesentliche Komponente
des Reaktionsproduktes war ein urethanhaltiges Monoaddukt
der Formel:



509825/1081

Das Produkt dieser Reaktion wird im folgenden als Produkt A bezeichnet. 348 g (2 Mol) Toluoldiisocyanat wurden in ein zweites Reaktionsgefäß, das 248 g (2 Mol) 2,3-Dimercapto-propanol enthielt, unter Rühren zugefügt. Die Komponenten wurden auf 80°C erhitzt und unter Rühren 3 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Das auf diese Weise gebildete Produkt enthielt als wesentliche Komponente das dithiolurethanhaltige Monoaddukt der Formel:



Dieses Reaktionsprodukt wird im folgenden als Produkt B bezeichnet.

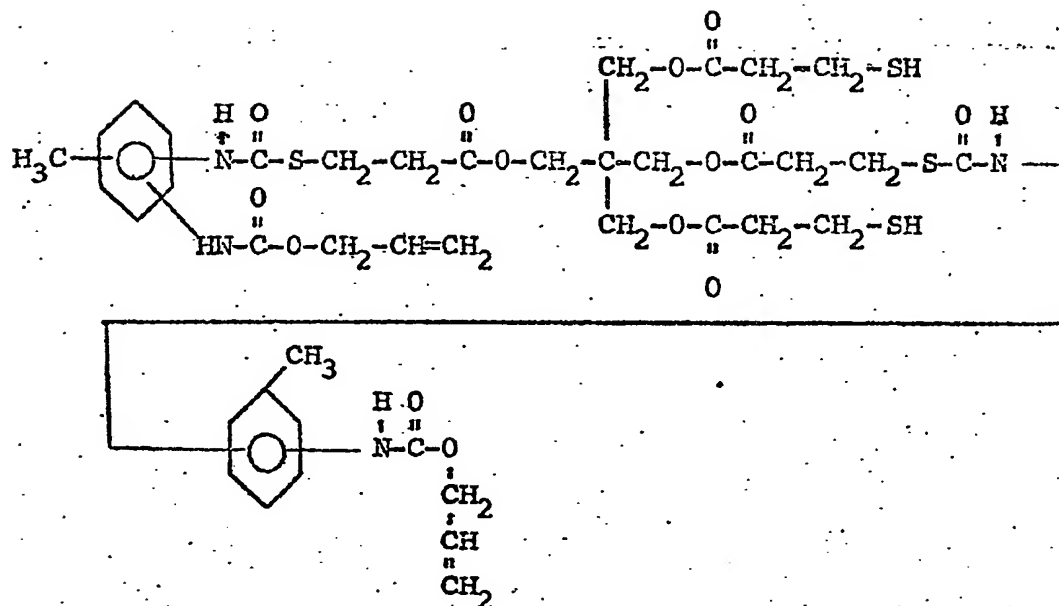
0,5 g Ionol (handelsübliches Antioxydanz auf Phenolbasis), die Hälfte des Produktes A und die Hälfte des Produktes B wurden unter Rühren in einem Kessel gemischt, worauf die Mischung in ein Reaktionsgefäß, das eine Mischung von 0,25 g Dibutylzinn-dilaurat mit 350 g (0,5 Mol) Niox Polyol LS-490 (das Hexol gemäß Beispiel 3) enthielt, zugegeben. Dieses Reaktionsgefäß wurde unter Stickstoff auf 70°C erhitzt und die Reaktion eine Stunde lang unter Rühren bei 70°C weitergeführt. Die wesentliche Komponente des Reaktionsproduktes war ein Tetrathiol-tetraen-dodecaurethan, entsprechend der Formel gemäß Beispiel 3 für das Tetrathiol-tetraenprodukt.

Die andere Hälfte des Produktes A wurde unter Rühren einem Reaktionsgefäß, das 0,25 g Zinnoctoat, 0,5 g Ionol und 350 g (0,5 Mol) Niox Polyol LS-490 enthielt, zugefügt. Die Reaktionsmischung wurde auf 70°C erhitzt und die Reaktion bei dieser Temperatur eine Stunde weitergeführt. Dann wurde die zweite Hälfte des Produktes B der Reaktionsmischung zugefügt; dann wurde die Temperatur eine Stunde unter Rühren auf 70° gehalten. Das Reaktionsprodukt, das in dieser Verfahrensfolge hergestellt wurde, entsprach praktisch dem, das bei gleichzeitiger Zugabe von Produkt A und Produkt B zum Hexol erhalten wurde.

Beispiel 6

348 g (2 Mol) Toluoldiisocyanat und 116 g (2 Mol) Allylalkohol wurden unter Rühren und unter Stickstoff in einem Kessel eine Stunde lang bei etwa 65°C erhitzt. Dann wurden 0,5 g Ionol, 448 g (1 Mol) Pentaerythritoltetrakis(2-mercaptopropionat) und 0,5 g Zinnoctoat zugegeben; dann wurde die Reaktion etwa eine Stunde bei 100°C fortgeführt. Daraufhin wurden 0,5 g Hydrochinon und 5 g Acetophenon unter Rühren der Mischung zugegeben, die dann gekühlt und dem Kessel entnommen wurde. Die Hauptkomponente des Produktes war ein Diurethan-dithio-urethan-diendithiol mit einem Molekulargewicht von 912 und der Formel:

509825/1081



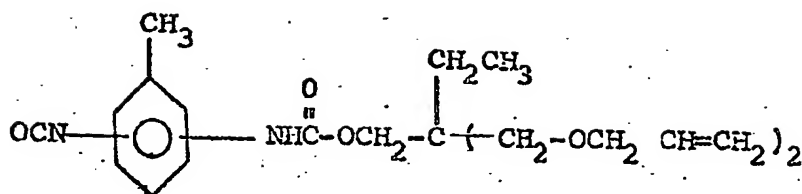
Aus dieser fotohärtbaren Zusammensetzung wurde gemäß Beispiel 3 eine Druckplatte hergestellt. Die Ergebnisse waren praktisch die gleichen.

Beispiel 7

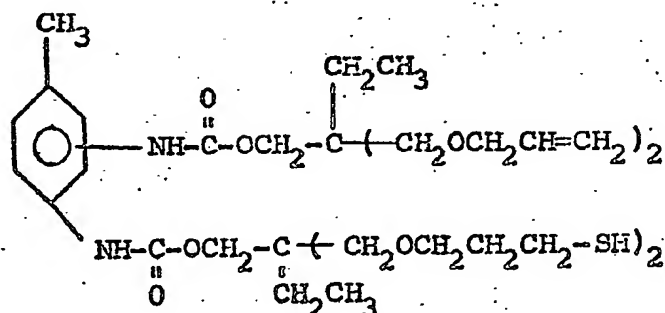
214 g (1 Mol) Trimethylolpropandiallyläther und 167 g (2,2 Mol) Thioessigsäure wurden in ein Pyrexrohr einer Länge von 25,4 cm und einem Durchmesser von 5,08 cm eingegeben. Eine Niederdruckquecksilberlampe in einem Quarzrohr des Durchmessers von 2,54 cm wurde dann in die Mischung eingeführt; dann wurde 20 Stunden unter Rühren die Bestrahlung unter Verwendung der Lampe durchgeführt. Überschüssige Thioessigsäure wurde in einem Rotavapor aus der entstandenen gelben viskosen Flüssigkeit entfernt. Der Rückstand wurde bei 0,5 mm Quecksilber

auf 140°C zur Entfernung von flüchtigen Komponenten erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die gelbe Lösung durch übliche Behandlung mit Aktivkohle entfärbt. Das flüssige Additionsprodukt wurde in einen 1-Liter-Dreihalskolben mit mechanischem Rührer und Rückflußkühler eingeführt. Dann wurde eine wässrige Lösung von 60 g Natriumhydroxid in 180 ml Wasser zugegeben, worauf die Mischung 5 Stunden unter Rühren erhitzt wurde. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Mischung mit 500 ml Diäthyläther extrahiert; dann wurde die Ätherschicht abgetrennt. Der Äther wurde destillativ entfernt und der flüssige Rückstand wurde eine Stunde bei 0,5 mm Quecksilber und 125°C zur Entfernung flüchtiger Bestandteile erhitzt. Der farblose flüssige Rückstand bestand im wesentlichen aus Trimethylolpropan-di(3-mercaptopropyl)äther und wurde für die weitere Verwendung auf 25°C abgekühlt.

In einen 3-Liter-Kolben mit 1 g Irganox 1076 (ein handelsüblicher Oxydationsstabilisator von Geigy Chemical Co., der wahrscheinlich ein Dodecylester der 4-Hydroxy-3,5-di-t-butylphenylpropionsäure ist), in 214 g (1 Mol) Trimethylolpropan-diallyläther unter Stickstoff wurden unter Rühren 174 g (1 Mol) Toluoldiisocyanat zugegeben. Dann wurde die Mischung auf 70°C erhitzt und 30 Minuten unter Rühren auf dieser Temperatur gehalten. Der wesentliche Bestandteil des Reaktionsproduktes war ein Dien der folgenden Formel:



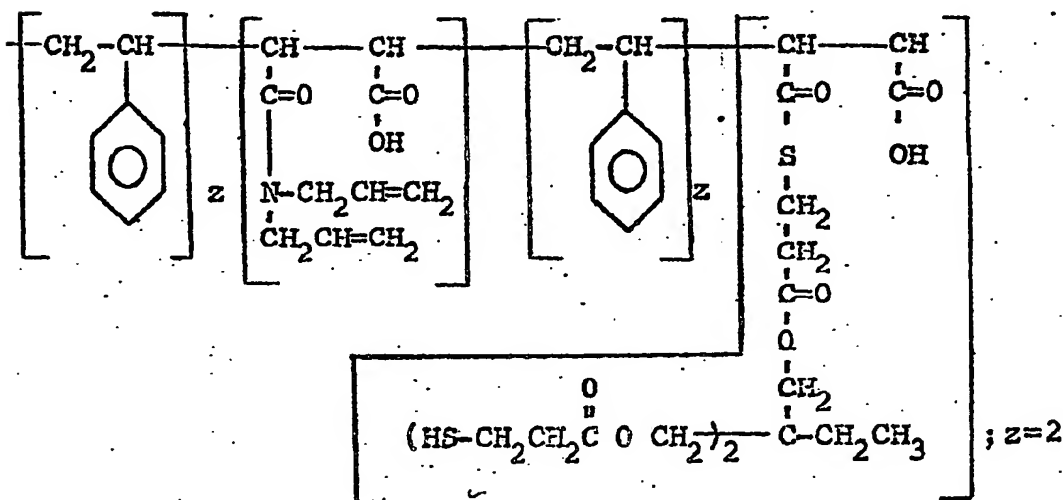
Nach Abkühlung der dienhaltigen Mischung auf 25°C wurden 278 g (1 Mol) des zuvor gebildeten Trimethylolpropan-dimercaptopropyläthers zugegeben, worauf 0,33 g Dibutylzinn-dilaurat zugefügt wurden. Die Reaktionsmischung wurde schrittweise unter Rühren auf 70°C erhitzt und die Reaktion so lange weitergeführt, bis der -NCO-Gehalt praktisch null war. Das flüssige Reaktionsprodukt bestand im wesentlichen aus einem Diurethandithioldien der folgenden Formel:



Es wurden 5 g Benzophenon (UV-Sensibilisator) in das flüssige Dithioldienprodukt eingerührt. Die sensibilisierte Mischung wurde auf ein Aluminiumblatt gegeben, zu einer 508,μ (20 mils) starken Schicht verteilt und mit einer RS-Höhensonnenlampe 2 bis 3 Minuten lang belichtet, währenddessen die flüssige Zusammensetzung zu einer festen, geruchslosen, elastomeren Beschichtung aushärtete.

Beispiel 8

98 g (1 Mol) Diallylamin wurden in einen 3-Liter-Kolben mit Rührer, der eine Lösung von 1 g Irganox 1076 und 612 g eines Styrol/Maleinsäureanhydrid-copolymeren in 1110 g Benzol unter Stickstoff enthielt, eingegeben. Das Molekulargewicht des Copolymeren betrug etwa 1700; es enthielt je polymerisierter Anhydrideinheit 2 polymerisierte Styroleinheiten. Nach einstündigem Rückflußerhitzen bei 80 bis 82°C wurden 399 g Trimethylolpropantris(β-mercaptopropionat) schnell zugefügt; dann wurde die Reaktion eine Stunde unter Rückfluß bei 80 bis 82°C weitergeführt. Die Hauptkomponente des Reaktionsproduktes bestand im wesentlichen aus wiederkehrenden Einheiten der folgenden Formel:



Unter Rühren wurden 10 g Benzophenon je 100 g Polymer der Benzollösung des polymeren Dien-dithiolproduktes zugefügt;

dann wurde ein Stück Papier in die Lösung eingetaucht. Nach Herausziehen des mit der Lösung beschichteten Papiers wurde unter Vakuum bei 70°C das Benzol entfernt. Das verbleibende auf dem Papier abgeschiedene Polymer wurde mit einer RS-Höhensonnenlampe belichtet, bis sich ein festes Polythioäther/Papier-Material gebildet hatte.

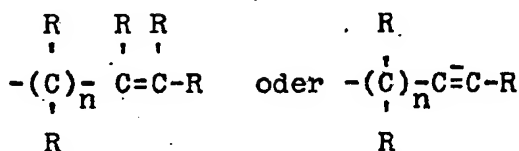
Beispiel 9

Es wurde eine Reaktionsmischung gebildet, indem in einen dampfbeheizten rostfreien Reaktionsstahlkessel 103 g (1 Mol) Diäthylentriamin, 285 g (2,5 Mol) Allylglycidyläther, 150 g (2,5 Mol) Äthylensulfid und 0,5 g Ionol (um vorzeitige SH-Addition an die Kohlenstoff/Kohlenstoff-Doppelbindung zu verhindern) eingegeben. Unter Stickstoff wurde der Kessel verschlossen. Durch Dampfbeheizung wurde die Temperatur der Reaktionsmischung auf 95°C bis 100°C erhöht, wobei der Druck im Kessel auf etwa 2,46 atü erhöht wurde. Die Reaktion wurde unter Erhitzen und Rühren so lange weitergeführt, bis der Druck auf weniger als 0,35 atü abgenommen hatte. Dann wurde der Reaktor auf Normaldruck belüftet und der Überschuß an flüchtigem Material unter Verwendung von Stickstoff als Trägergas entfernt. Das gebildete flüssige Polyen-polythiolprodukt enthielt durchschnittlich 2,5 Äquivalente $-(NCH_2CH_2SH)$ je Mol Produkt und 2,5 Äquivalente $-(NCH_2-CH(OH)-CH_2-O-CH_2-CH=CH_2)$ je Mol Produkt. Nach dem Lösen von 1 g Benzophenon

(UV-Sensibilisator) im Produkt wurde die sensibilisierte flüssige Zusammensetzung in einen dünnen Film überführt und unter einer Höhensonnenlampe zu einem festen elastomeren Polythioätherpolymeren gehärtet.

A n s p r ü c h e

1. Verbindungen der allgemeinen Formel $(HS)_p-[G]-(X)_q$, in der X

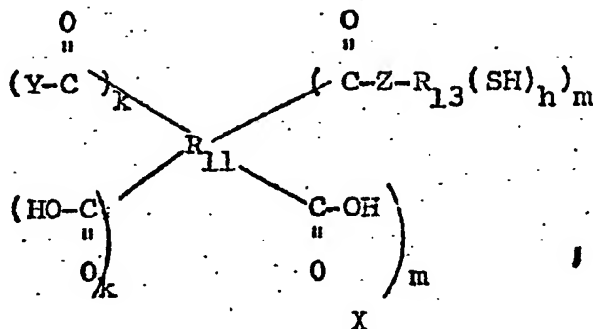


ist und die anderen Symbole die folgende Bedeutung besitzen:
p und q sind ganze Zahlen von mindestens 1, wobei die Summe von p und q mindestens 3 ist; R ist Wasserstoff, Chlor, Fluor, eine Furyl-, Thienyl-, Pyridyl-, Phenyl-, substituierte Phenyl-, Benzyl-, substituierte Benzyl-, Alkyl-, substituierte Alkyl-, Alkoxy-, substituierte Alkoxy-, Cycloalkyl- und/oder substituierte Cycloalkylgruppe, wobei die Substituenten an diesen Gruppen Nitro-, Chlor-, Fluor-, Acetoxy-, Acetamido-, Phenyl-, Benzyl-, Alkyl- und/oder Alkoxygruppen sein können, bei denen die Alkyl- und Alkoxygruppen 1 bis 9 Kohlenstoffatome und die Cycloalkylgruppen 3 bis 8 Kohlenstoffatome aufweisen; n ist 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 9; G ist eine verzweigte organische, mindestens dreiwertige Gruppe oder Gruppierung, die keine thiolreaktiven ungesättigten Kohlenstoff/Kohlenstoff-Bindungen und keine besonders wasserempfindlichen Gruppierungen oder Gruppen enthält, und die mindestens

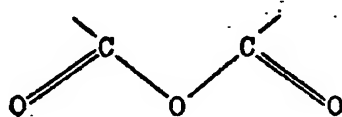
eine der folgenden polaren Gruppen enthält: Urethan, Thiourethan, Harnstoff, tertiäre Aminogruppe, Dioxycarbonylgruppierungen der Formel $(-O-CO-O-)$, Amidogruppen oder -gruppierungen der Formel $(-CO-\overset{|}{N}-)$, Oxycarbonylgruppen oder -gruppierungen der Formel $(-CO-O-)$ und Thiocarbonylgruppen oder -gruppierungen der Formel $(-CO-S-)$; wobei dann, wenn die Gruppierung G die Amido-, Oxycarbonyl- oder Thiocarbonylgruppe aber keine der anderen polaren Gruppen enthält, mindestens eine Amido-, Oxycarbonyl- oder Thiocarbonylgruppe und mindestens eine -X- oder -SH-Gruppe in einer Seitenkette oder in Seitenketten von G vorhanden sind und daß, wenn G die Amidogruppe aber keine der anderen polaren Gruppen enthält, mindestens eine Amidogruppe daran substituiert eine X- oder eine R-Gruppe enthält, wobei X und R die ihnen zugewiesene Bedeutung besitzen.

2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, in denen die Gruppierung G mindestens 2 Thiourethangruppen enthält.
3. Verbindungen gemäß Anspruch 1, in denen die Gruppierung G mindestens 2 Urethangruppen enthält.
4. Verbindungen gemäß Anspruch 1 bis 3, in denen die Summe von p und q mindestens 4 ist.

5. Verbindungen gemäß Anspruch 1 der allgemeinen Formel

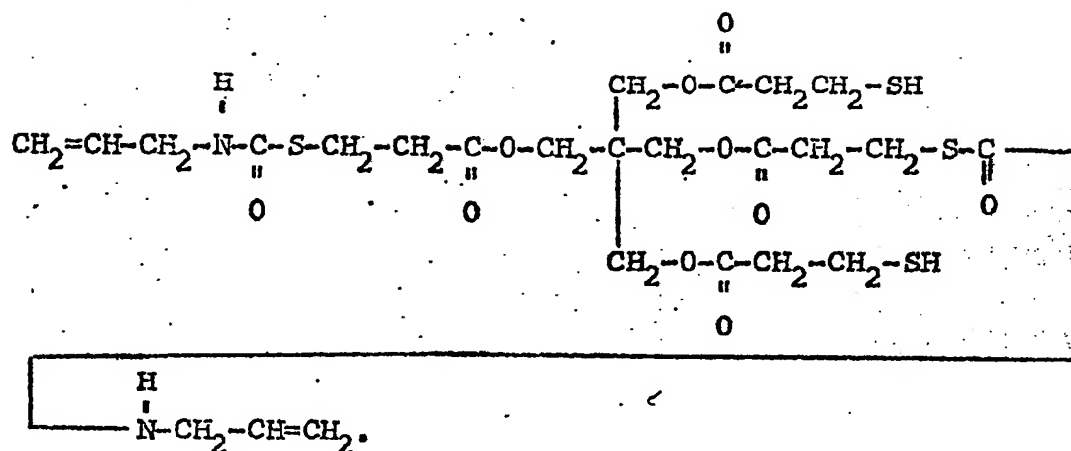


in der Y, XO-, XS-, XNH- oder XN bedeuten und die weiteren Symbole die folgende Bedeutung besitzen: Z ist S, O, NH oder NR; X und R besitzen die ihnen gemäß Anspruch 1 gegebene Bedeutung; k, h und m sind Zahlen von mindestens 1, wobei die Summe von En- und Thiolgruppen mindestens 3 ist; R₁₃ ist eine organische Gruppe ohne reaktive ungesättigte Kohlenstoff/Kohlenstoff-Bindungen und ohne besonders wasserempfindliche Gruppierungen oder Gruppen; R₁₁ ist ein Molekülgerüst aus Polyanhydriden wie Pyromellithdianhydrid, Styrol/Maleinsäureanhydrid-copolymer, Äthylen/Maleinsäureanhydrid-copolymer und Methylvinyläther/Maleinsäureanhydrid-copolymer, wobei die Polyanhydride, aus denen R₁₁ gebildet wurde, im wesentlichen aus dem Gerüst und der daran befindlichen Anhydridgruppierung

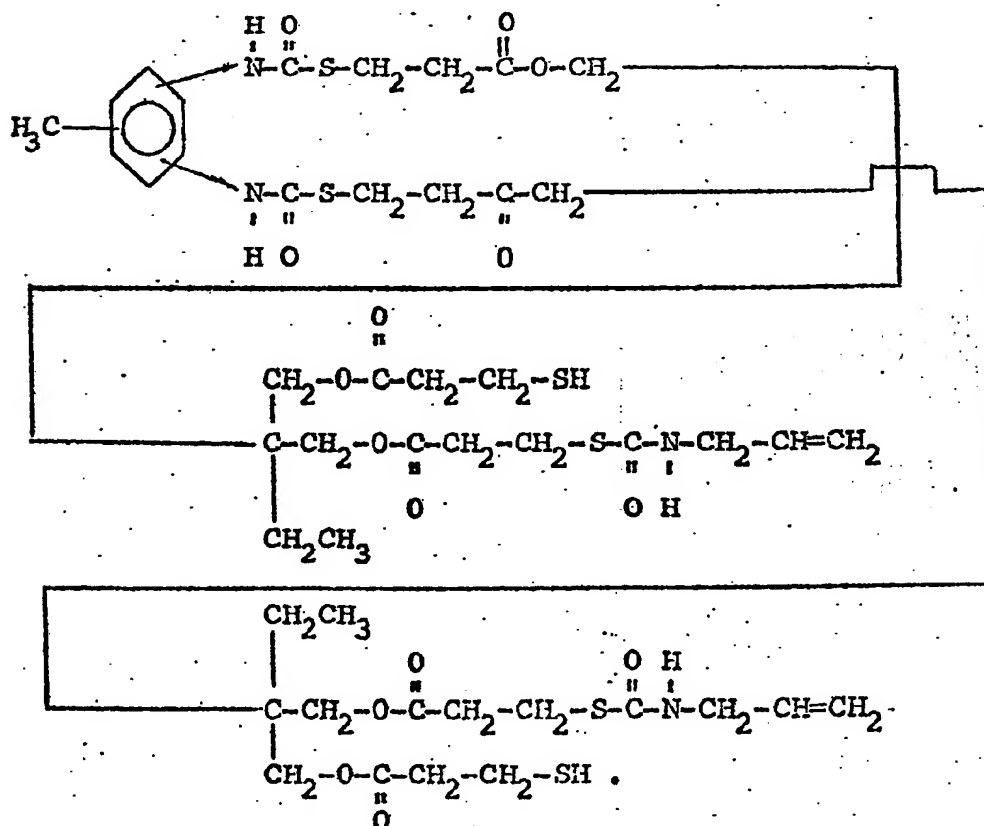


gebildet sind.

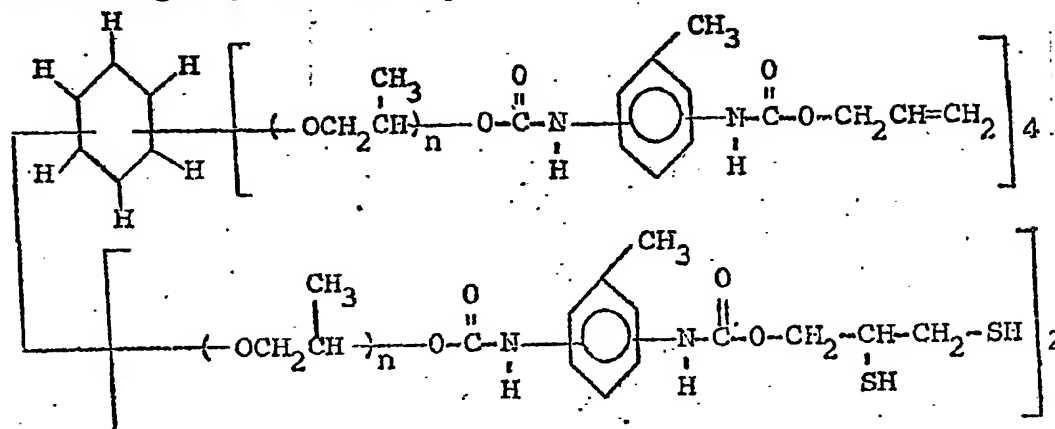
6. Verbindungen gemäß Anspruch 1 der Formel



7. Verbindungen gemäß Anspruch 1 der Formel

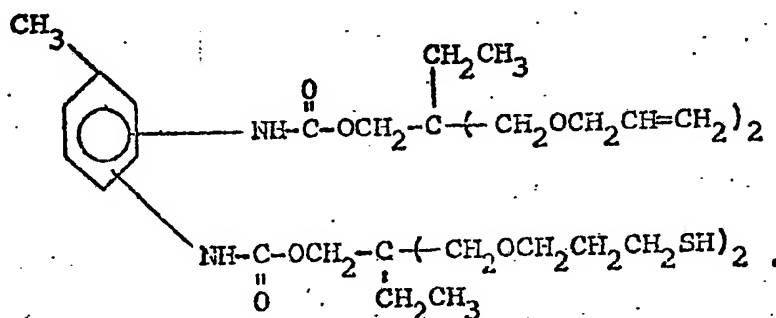


8. Verbindungen gemäß Anspruch 1 der Formel

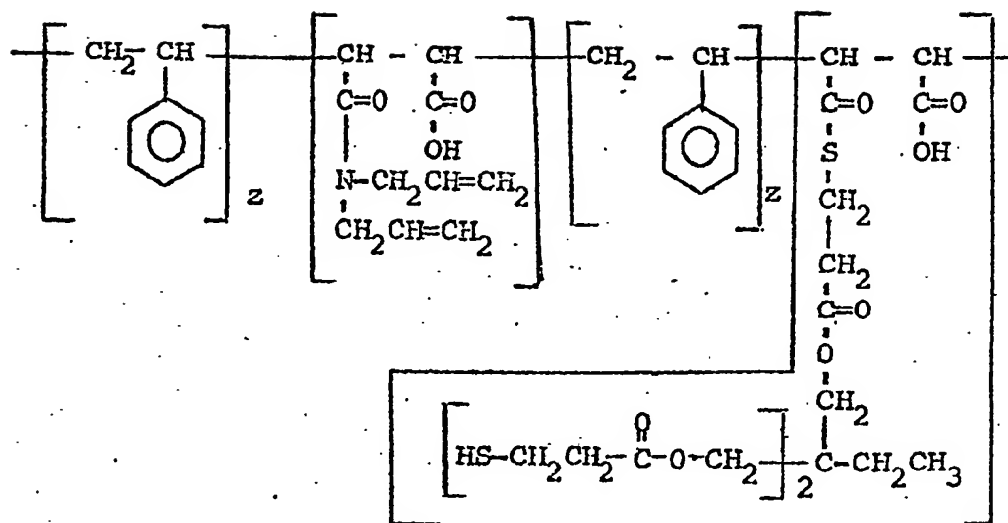


wobei n eine Zahl von 1 bis 2, normalerweise etwa 1,5 je Molekül ist.

9. Verbindungen gemäß Anspruch 1 der Formel



10. Verbindungen gemäß Anspruch 1, bestehend im wesentlichen aus 1 bis 10 wiederkehrender Einheiten der folgenden Formel:



in der z von 1 bis etwa 3 ist.

11. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein En-monoisocyanat mit endständiger En-Funktionalität mit einem Polythiol bei Temperaturen von 0 bis 120°C umsetzt, wobei das Polythiol die Formel $R(SH)_n$ entspricht, in der n mindestens 3 und R ein organischer Rest ohne reaktive ungesättigte Kohlenstoff/Kohlenstoff-Bindungen ist, und das molare Verhältnis von En-monoisocyanat zu Polythiol so gewählt wird, das die Anzahl SH-Gruppen im Polythiol größer als die stöchiometrische Menge der SH-Gruppen zur Reaktion mit allen Isocyanatgruppen im En-isocyanat ist, und daß man die Reaktion in Gegenwart ausreichender Mengen eines Inhibitors freier Radikale durchführt, um wirksam die Addition von SH-Gruppen und En-Gruppen zu verhindern.

12. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Trithiol, ein Diisocyanat und ein En-monoisocyanat mit endständiger En-Funktionalität in einem Molverhältnis von 2:1:2 bei einer Temperatur von etwa 0 bis etwa 120°C umsetzt, und daß man die Reaktion in Gegenwart ausreichender Mengen eines Inhibitors freier Radikale durchführt, um die Anlagerungen von SH-Gruppen und En-Gruppen wirksam zu verhindern.
13. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man in einer ersten Reaktionszone ein En-ol und ein aromatisches Diisocyanat in einem molaren Verhältnis von 1:1 zu einer ersten Reaktionsmischung umsetzt, die im wesentlichen aus einem urethanhaltigen En-isocyanat besteht; daß man in einer zweiten Zone 1 Mol eines Dithiol-mono-ols und ein aromatisches Diisocyanat in einem molaren Verhältnis von 1:1 zu einem zweiten Reaktionsprodukt umsetzt, das im wesentlichen aus urethanhaltigem Dithiol-monoisocyanat besteht, und daß man die Isocyanate aus beiden Reaktionszonen mit stöchiometrischen Mengen eines Polyols der Formel $R(OH)_n$ umsetzt, wobei R eine organische Gruppe ohne reaktive ungesättigte Kohlenstoff/Kohlenstoff-Bindungen und n mindestens 2 ist.

14. Elemente, die die Verbindungen gemäß Anspruch 1 bis 10 als Beschichtung auf einem Substrat tragen.
15. Elemente, die die Verbindungen gemäß Anspruch 1 bis 10 als Schicht zwischen zwei Substraten aufweisen.
16. Vorrichtungen mit Hohlräumen, die durch Verbindungen gemäß Anspruch 1 bis 10 verschlossen sind und durch Wirkung eines Erzeugers freier Radikale gehärtet sind.
17. Gegenstände, die aus einer Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 bis 10 gegossen und durch Einwirkung eines Erzeugers freier Radikale gehärtet sind.
18. Verfahren zur Herstellung fester Artikel, dadurch gekennzeichnet, daß man eine härtbare Zusammensetzung mit Gehalt an Verbindungen gemäß Ansprüche 1 bis 10 der Einwirkung eines Erzeugers freier Radikale aussetzt.
19. Verfahren gemäß Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß man als Erzeuger freier Radikale aktinische Strahlung verwendet.
20. Verfahren gemäß Anspruch 18 und 19, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Zusammensetzung verwendet, die einen Härtungsbeschleuniger enthält.

509825/1081

ugs:rew:kö

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)